

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/050608 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 255/64,
A01N 37/34, 33/24, C07C 253/30, 253/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013198

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. November 2003 (25.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 56 187.7 2. Dezember 2002 (02.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BAYER CHEMICALS AG [DE/DE]; 51368 Le-
verkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUNS, Rainer
[DE/DE]; Walter-Flex-Str. 9, 51373 Leverkusen (DE).
KRETSCHIK, Oliver [DE/DE]; Adamsstr. 40, 51063
Köln (DE). KUGLER, Martin [DE/DE]; Am Kloster 47,
42799 Leichlingen (DE). WACHTLER, Peter [DE/DE];
Scheiblerstr. 85, 47800 Krefeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CHEMICALS AG;
Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

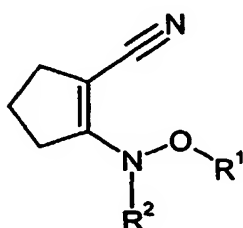
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: 2-OXYAMINO-1-CYCLOPENTENE-1-NITRILES AS MATERIAL PROTECTIVE AGENTS

(54) Bezeichnung: 2-OXYAMINO-1-CYCLOPENTEN-1-NITRILE ALS MATERIALSCHUTZMITTEL



(I)

(57) Abstract: The invention relates to the novel compounds of formula (I), wherein
R¹ and R² have the meaning defined in the description. The novel compounds have
an excellent capacity for protecting technical materials from being infected and de-
stroyed by microorganisms.

(57) Zusammenfassung: Die neuen Verbindungen der Formel (I), in welcher R¹ und
R² die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, eignen sich hervorragend
zum Schutz von technischen Materialien von Befall und Zerstörung durch Mikroor-
ganismen.

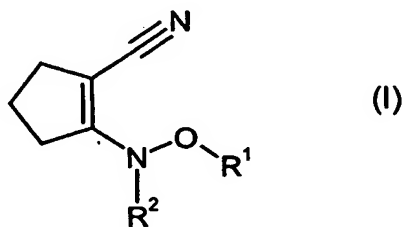
2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrile als Materialschutzmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrile,
5 Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Bekämpfung unerwünschter
Mikroorganismen sowie neue Mischungen von 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrilen
mit anderen Wirkstoffen.

Sehr wenige 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrile sind bereits bekannt (vgl. V.N.
10 Kopranenkov, B.V. Unkovskii, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*
1973, 16, 808-9), eine Wirkung gegen materialzerstörende Organismen ist bisher
nicht beschrieben.

Es wurden nun neue 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrile gefunden, die überraschen-
15 derweise eine hervorragende bakterizide Wirkung aufweisen. Insbesondere eignen
sich die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), einzeln oder im Gemisch unter-
einander, aufgrund ihrer antibakteriellen und antifungischen Wirkung zur Bekämp-
fung von Mikroorganismen in und auf technischen Materialien.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrile
der allgemeinen Formel (I),



in welcher

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Heterocyclyl oder $-COR^3$ stehen,

5 wobei

R^3 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl oder Heterocyclyl steht,

10 sowie deren Salze und Säureadditionsverbindungen., wie z.B. Hydrohalogenide, Hydrophosphonate oder Hydrosulfate.

In den Definitionen der Substituenten R^1 bis R^3 sind die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl auch in Verknüpfung mit
15 Heteroatomen, wie in Alkoxy, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio oder Alkylthio, sowie in zusammengesetzten Begriffen wie Alkyl- oder Dialkylamino, jeweils geradkettig oder verzweigt, unsubstituiert oder ein- bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert.

20 In den genannten Alkyl- und Dialkylamino Substituenten können die Alkylreste jeweils gleich oder verschieden sein.

Aryl steht allgemein für aromatische mono- oder polycyclische unsubstituierte oder ein- bis mehrfach gleich oder verschieden substituierte Kohlenwasserstoffringe, wie
25 zum Beispiel Phenyl, Naphthyl, Anthranyl, Phenanthranyl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl.

In den Begriffen Halogenalkyl, Halogenalkoxy und Halogenalkylthio können jeweils gleiche oder verschiedene Halogenatome enthalten sein. Halogen steht generell für
30 Fluor, Chlor, Brom, insbesondere für Fluor oder Chlor.

Heterocyclyl steht allgemein für gesättigte und ungesättigte, sowie aromatische, ringförmige Verbindungen, in denen mindestens ein Ringglied ein Heteroatom, d.h. ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom, ist, die unsubstituiert oder ein- bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert sind. Enthält der Ring mehrere Heteroatome, können diese gleich oder verschieden sein. Heteroatome sind bevorzugt Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Gegebenenfalls bilden die Ringförmigen Verbindungen mit weiteren carbocyclischen oder heterocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen gemeinsam ein polycyclisches Ringsystem. Ein polycyclisches Ringsystem kann über den heterocyclischen Ring oder über einen ankondensierten carbocyclischen Ring verknüpft sein. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Ringsysteme, insbesondere mono- oder bicyclische aromatische Ringsysteme. Bevorzugte Heterocyclylreste sind Pyridyl, Pyrimidyl, Thienyl, Furyl und Pyrrol.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Alkynyl, Phenyl oder Heterocyclyl stehen, oder für einen Rest $-COR^3$ stehen,

wobei

R^3 für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Alkynyl, Phenyl oder Heterocyclyl steht.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, oder für C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl oder C_2 - C_8 -Alkynyl, welches jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Halogen, Nitro, Cyano, Phenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy mit 1 bis 9

gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₆-Acyl, C₁-C₆-Acyloxy, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl oder Amino, C₁-C₆-alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino stehen;

5

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Halogenalkylthio mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, C₁-C₆-Alkylamino Di-C₁-C₆-alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino stehen;

10

oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Halogenalkylthio mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-C₁-C₆-alkylamino stehen;

15

20

oder für -COR³ stehen, wobei

R³ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, oder für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, welches jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Halogen, Nitro, Cyano, Phenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₆-Acyl, C₁-C₆-Acyloxy, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl oder Amino, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino steht;

25

30

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Halogenalkylthio mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-C₁-C₆-alkylamino steht;

oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Halogenalkylthio mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-C₁-C₆-alkylamino steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro oder für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, welche jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Acyl, C₁-C₄-Acyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-Alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino stehen;

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-

Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-C₁-C₄-alkylamino stehen;

oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-C₁-C₄-alkylamino stehen;

oder für -COR³ stehen, wobei

R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro oder für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, welches jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden, substituiert sind durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Acyl, C₁-C₄-Acyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-Alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino steht;

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-,

5 Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-C₁-C₄-alkylamino steht;

10 oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-C₁-C₄-alkylamino steht.

15

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

20 R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, oder für C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, welches jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, oder Phenyl stehen;

25 oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₂-Alkyl, C₁-Halogenalkyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen, Amino, Monomethylamino, oder Dimethylamino stehen;

30 oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₂-Alkyl, C₁-Halogenalkyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen, Amino, Monomethylamino, oder Dimethylamino stehen;

oder für $-\text{COR}^3$ stehen, wobei

5 R^3 für Wasserstoff, oder für $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_5\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_5\text{-Alkynyl}$,
welches jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden,
substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, oder Phenyl steht;

10 oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder
verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkyl}$,
 $\text{C}_1\text{-Halogenalkyl}$ mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder
Chloratomen, Methoxy, Amino, Monomethylamino, oder Dimethylamino
steht;

15 oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich
oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkyl}$,
 $\text{C}_1\text{-Halogenalkyl}$ mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-,
oder Chloratomen, Amino, Monomethylamino, oder Dimethylamino steht.

20 Insbesondere bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), in welcher

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$, oder für Benzyl,
4-Methylbenzyl, 4-Chlorbenzyl, 4-Fluorbenzyl, 4-Methoxybenzyl stehen;

25 oder für Phenyl, welches gegebenenfalls substituiert ist durch Fluor, Chlor,
 Alkyl , $\text{C}_1\text{-Halogenalkyl}$ mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder
Chloratomen stehen;

oder für $-\text{COR}^3$ stehen, wobei

30 R^3 für $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$, welches gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder ver-
schieden substituiert ist durch Fluor oder Chlor steht;

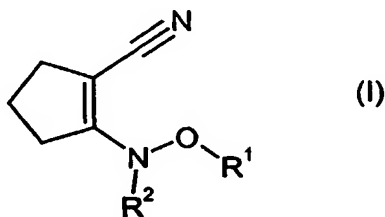
oder für Phenyl, welches gegebenenfalls substituiert ist durch Fluor, Chlor, Methoxy, Alkyl, C₁-Halogenalkyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen steht;

5

oder für 2-Furyl oder 2-Thienyl, welches jeweils gegebenenfalls substituiert ist durch Methyl, Fluor oder Chlor steht.

Die in den jeweiligen Kombinationen bzw. bevorzugten und besonders bevorzugten und insbesondere bevorzugten Kombinationen von Resten im einzelnen für diese Reste angegebenen Restdefinitionen werden unabhängig von der jeweilig angegebenen Kombination, beliebig auch durch Restdefinitionen anderer Kombinationen ersetzt. Außerdem können auch Restdefinitionen aus jedem Vorzugsbereich entfallen.

15 Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



worin R¹ und R² die oben genannte Bedeutung haben,

20

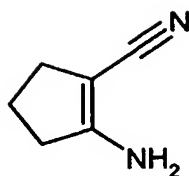
mit Ausnahme von Verbindungen (I) worin R¹ und R² gleich sind und für = COR³ stehen,

können hergestellt werden,

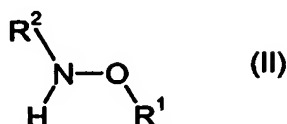
25

indem man 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril der Formel

- 10 -



mit Hydroxylaminen der allgemeinen Formel (II)



5

oder ihren Salzen,

worin R¹ und R² die oben genannte Bedeutung haben,

10 aber R¹ und R² nicht gleichzeitig für -COR³ stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base zur Reaktion bringt.

15 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen sowohl Wasser als auch alle üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie Ethanol oder Propanol, Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Hexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid oder Chloroform, Ketone wie Aceton oder Butanon, Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether, 20 Methyl-*tert.*-butylether, Dimethoxyethan oder Dioxan, Nitrile wie Acetonitril, Amide wie *N,N*-Dimethylformamid, *N,N*-Dimethylacetamid oder *N*-Methylpyrrolidon, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Sulfolan, sowie Ester wie Essigsäureethylester oder Essigsäuremethylester. Die Lösungsmittel können einzeln oder in beliebigem Gemisch untereinander eingesetzt werden.

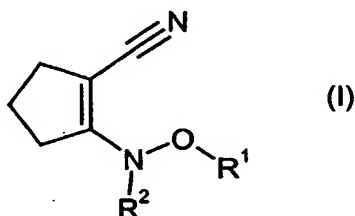
25

Als Base eignen sich schwache organische Basen wie z.B. tertiäre Amine, vorzugsweise Triethylamin, Diethylamin, Dimethylpyridin und Pyridin oder deren Mischungen.

- 5 Die Reaktionstemperatur kann bei dem Herstellverfahren in einem großen Temperaturbereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -30°C und $+150^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und $+110^{\circ}\text{C}$.

- 10 Die Herstellung von 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril ist bereits literaturbekannt (vgl. Q. E. Thompson., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5483-5487).

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



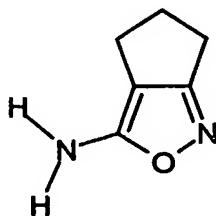
15

worin R^1 und R^2 gleich sind und für $-\text{COR}^3$ stehen,

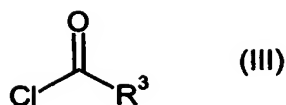
können hergestellt werden,

20

indem man 5,6-Dihydro-4H-cyclopenta[c]isoxazol-3-amin der Formel



mit Carbonsäurechloriden der allgemeinen Formel (III),



worin R^3 die oben genannte Bedeutung hat,

5

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base zur Reaktion bringt.

10

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen sowohl Wasser als auch alle üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie Ethanol oder Propanol, Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Hexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid oder Chloroform, Ketone wie Aceton oder Butanon, Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Methyl-*tert.*-butylether, Dimethoxyethan oder Dioxan, Nitrile wie Acetonitril, Amide wie *N,N*-Dimethylformamid, *N,N*-Dimethylacetamid oder *N*-Methylpyrrolidon, Sulf-
oxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Sulfolan, sowie Ester wie Essigsäureethylester oder Essigsäuremethylester. Die Lösungsmittel können einzeln oder in beliebigem Gemisch untereinander eingesetzt werden.

15

20

Als Base eignen sich schwache organische Basen wie z.B. tertiäre Amine, vorzugsweise Triethylamin, Diethylamin, Dimethylpyridin und Pyridin oder deren Mischungen.

25

Die Reaktionstemperatur kann bei dem Herstellverfahren in einem großen Temperaturbereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -30°C und $+150^\circ\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und $+110^\circ\text{C}$.

30

5,6-Dihydro-4*H*-cyclopenta[*c*]isoxazol-3-amin kann durch Umsetzung von 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril mit Hydroxylaminhydrochlorid und anschließender Umsetzung mit Natronlauge hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als Mikrobizide zum Schutz von technischen Materialien.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen. Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basiidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Bakterien.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattung genannt:

- Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,
5 *Aspergillus*, wie *Aspergillus niger*,
Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,
Coniophora, wie *Coniophora puetana*,
Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,
Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,
10 *Polyporus*, wie *Polyporus versicolor*,
Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,
Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,
Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,
Escherichia, wie *Escherichia coli*,
15 *Pseudomonas*, wie *Pseudomonas aeruginosa*,
Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) können einzeln oder in beliebigem Gemisch untereinander zum Schutz von technischen Materialien eingesetzt werden.

- 20 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder deren Mischungen in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole und Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

- 25 Diese Formulierungen können in bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Einzelwirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln
30 und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel

- als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylaryl-polyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

5

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0.1 und 95 Gew.-% Wirkstoff oder Wirkstoffmischung, vorzugsweise zwischen 2 und 75 Gew.-%.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin mikrobizide Mittel auf Basis der erfindungsgemäßen Verbindungen, enthaltend mindestens ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Stoffe.

15

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der Wirkstoffe der Formeln (I) bzw. die daraus herstellbaren Mittel, Vorprodukte oder ganz allgemein Formulierungen können erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. des zusätzlichen Schutzes vor Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen.

20

In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten. Besonders günstige Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen:

25

Triazole wie:

30

Azaconazol, Azocyclotin, Bitertanol, Bromuconazol, Cyproconazol, Diclobutrazol, Difenoconazol, Diniconazol, Epoxyconazol, Etaconazol, Fenbuconazol, Fenchlorazol, Fenethanil, Fluquinconazol, Flusilazol, Flutriafol, Furconazol, Hexaconazol, Imibenconazol, Ipconazol, Isozofos, Myclobutanil, Metconazol, Paclobutrazol, Penconazol, Propioconazol, Prothioconazol, Simeconazol, (+)-cis-1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, 2-(1-tert-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-

(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthenol, Triflumizol, Triticonazol, Uniconazol sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

5 **Imidazole wie:**

Clotrimazol, Bifonazol, Climbazol, Econazol, Fenapamil, Imazalil, Isoconazol, Ketoconazol, Lombazol, Miconazol, Pefurazoat, Prochloraz, Triflumizol, Thiazolcar 1-Imidazolyl-1-(4'-chlorophenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

10

Pyridine und Pyrimidine wie:

Ancymidol, Buthiobat, Fenarimol, Mepanipyrin, Nuarimol, Pyroxyfur, Triamirol;

Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

15 Benodanil, Carboxim, Carboximsulfoxid, Cyclofluramid, Fenfuram, Flutanil, Furcarbanil, Fumecyclo, Mebenil, Mepronil, Methfuroxam, Metsulfovax, Nicobifen, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan, Seedvax;

Naphthalin-Derivate wie:

20 Terbinafin, Naftifin, Butenafin, 3-Chloro-7-(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in);

Sulfenamide wie:

Dichlorfluanid, Tolyfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;

25 **Benzimidazole wie:**

Carbendazim, Benomyl, Fuberidazole, Thiabendazol oder deren Salze;

Morpholinderivate wie:

Aldimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Falimorph, Fenpropidin Fenpropimorph, Tridemorph, Trimorphamid und ihre arylsulfonsauren Salze, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenylsulfonsäure;

5

Benzthiazole wie:

2-Mercaptobenzothiazol;

Benzthiophendioxide wie:

10 Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid;

Benzamide wie:

2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid, Tecloftalam;

15

Borverbindungen wie:

Borsäure, Borsäureester, Borax;

Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie:

20

Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, n-Butanol-hemiformal, Dazomet, Ethylen-glycol-hemiformal, Hexa-hydro-S-triazine, Hexamethylentetramin, N-Hydroxy-methyl-N'-methylthioharnstoff, N-Methylolchloracetamid, Oxazolidine, Paraform-aldehyd, Taurolin, Tetrahydro-1,3-oxazin, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol, Tetramethylol-acetylen-diharnstoff;

25

Isothiazolinone wie:

N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-octylisothiazolinon, N-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinon, 4,5-Benzisothiazolinon;

Aldehyde wie:

Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, β -Bromzimtaldehyd, o-Phthaldialdehyd;

5 Thiocyanate wie:

Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat;

quartäre Ammoniumverbindungen und Guanidine wie:

10 Benzalkoniumchlorid, Benzyltrimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyltrimethyldodecylammoniumchlorid, Dichlorbenzyltrimethylalkylammoniumchlorid, Didecyltrimethylammoniumchlorid, Dioctyltrimethylammoniumchlorid, N-Hexadecyltrimethylammoniumchlorid, 1-Hexadecylpyridiniumchlorid, Iminoctadine-tris(albesilat);

15 Iodderivate wie:

20 Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargylformal, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbamate, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbamate, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbamate, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbamate, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbamate;

Phenole wie:

25 Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Dichlorphen, 2-Benzyl-4-chlorphenol, Triclosan, Diclosan, Hexachlorophen, p-Hydroxybenzoesäureester, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 4-(2-tert.-Butyl-4-methyl-phenoxy)-phenol, 4-(2-Isopropyl-4-methyl-phenoxy)-phenol, 4-(2,4-Dimethyl-phenoxy)-phenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze;

Mikrobizide mit aktivierter Halogensgruppe wie:

30 Bronopol, Bronidox, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 1-Brom-3-chlor-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazolidinone, β -Brom- β -nitrostyrol,

Chloracetamid, Chloramin T, 1,3-Dibrom-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazolidinone, Dichloramin T, 3,4-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Halane, Halazone, Mucochlorsäure, Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon, Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyanvinyl)sulfon, Trichlorisocyanursäure;

5

Pyridine wie:

1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Cu-, Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyridion, 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridin;

10

Methoxyacrylate oder Ähnliche wie:

Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin, Trifloxystrobin, 2,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[2-[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]ethylidene]amino]oxy]-methyl]phenyl]-3H-1,2,4-triazol-3-one (CAS-Nr. 185336-79-2);

15

Metallseifen wie:

Salze der Metalle Zinn, Kupfer und Zink mit höheren Fett-, Harz-, Naphthensäuren und Phosphorsäure wie z.B. Zinn-, Kupfer-, Zinknaphthenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;

20

Metallsalze wie:

Salze der Metalle Zinn, Kupfer, Zink, sowie auch Chromate und Dichromate wie z.B. Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat;

25

Oxide wie:

Oxide der Metalle Zinn, Kupfer und Zink wie z.B. Tributylzinnoxid, Cu₂O, CuO, ZnO;

30

Oxidationsmittel wie:

Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, Kalium-persulfat;

Dithiocarbamate wie:

- 5 Cufraneb, Ferban, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiobarbamat, Na- oder K-dimethyldithiocarbamat, Macozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram, Zineb, Ziram;

Nitrile wie:

2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;

10

Chinoline wie:

8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

sonstige Fungizide und Bakterizide wie:

- 15 Bethozaxin, 5-Hydroxy-2(5H)-furanon; 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylendi-thiazolinon, N-(2-p-Chlorbenzoyl-ethyl)-hexaminiumchlorid, 2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acethydroximsäure-chlorid, Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclo-hexyldiazeniumdioxy)-tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldi-
20 azeniumdioxy)-kupfer, Iprovalicarb, Fenhexamid, Spiroxamin, Carpropamid, Diflu-metorin, Quinoxifen, Famoxadone, Polyoxorim, Acibenzolar-S-methyl, Furametpyr, Thifluzamide, Methalaxyl-M, Benthiavalicarb, Metrafenon, Cyflufenamid, Tiadinil, Teebaumöl, Phenoxyethanol,

Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Werkstoffe.

25

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen mit

- Azaconazol, Bromuconazol, Cyproconazol, Dichlobutrazol, Diniconazol, Hexacona-
zazol, Metaconazol, Penconazol, Propiconazol, Tebuconazol, Dichlofluanid, Toly-
fluamid, Fluorfolpet, Methfuroxam, Carboxin, Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbon-
30 säurecyclohexylamid, Fenpiclonil, 4-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)-1H-pyrrol-3-carbonitril, Butenafin, Imazalil, N-Methyl-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methyl-

isothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on, Dichlor-N-octylisozhiazolinon, Mercap-
tobenthiazol, Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Benzisothiazolinon, N-(2-Hy-
droxypropyl)-amino-methanol, Benzylalkohol-(hemi)-formal, N-Methylolchloracet-
amid, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol, Glutaraldehyd, Omadine, Dimethyldi-
5 carbonat, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol und/oder 3-Iodo-2-propinyl-n-butylcarba-
mat, Bethoxazin, o-Phthaldialdehyd.

Desweiteren werden neben den oben genannten Fungiziden und Bakteriziden auch
gut wirksame Mischungen mit anderen Wirkstoffen hergestellt:

10

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephat, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb,
Aldoxycarb, Aldrin, Allethrin, Alpha-cypermethrin, Amidoflomet, Amitraz, Aver-
mectin, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
15 Bacillus thuringiensis, Barthrin, 4-Bromo-2(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(tri-
fluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Beta-
cyfluthrin, Bifenthrin, Bioresmethrin, Bioallethrin, Bistrifluron, Bromophos A,
Bromophos M, Bufencarb, Buprofezin, Butathiophos, Butocarboxin, Butoxycarb-
oxim,
20 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chino-
methionat, Cloethocarb, 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)-
methoxy]-3(2H)-pyridazinone (CAS-RN: 120955-77-3), Chlordane, Chlorethoxyfos,
Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-
pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamid, Chlorpicrin, Chlorpyrifos A,
25 Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clothiazoben, Cypophenothrin Clofen-
tezin, Coumaphos, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin,
Cypermethrin, Cyromazin,
Decamethrin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafen-
thiuron, Dialiphos, Diazinon, 1,2-Dibenzoyl-1(1,1-dimethyl)-hydrazin, DNOC, Di-
30 chlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Difethialon, Diflubenzuron, Di-
methoat, 3,5-Dimethylphenyl-methylcarbammat, Dimethyl-(phenyl)-silyl-methyl-3-

- phenoxybenzylether, Dimethyl-(4-Ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether,
Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,
Eflusilate, Enamectin, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerat, Ethiofencarb,
Ethion, Ethofenprox, Etrimphos, Etoxazole, Etobenzanid,
5 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb,
Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fensulfothion,
Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flucyclo-
xuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flupyrazofos, Flufenzine, Flume-
thrin, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formethanate, Formothion, Fosmethilan
10 Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,
Halofenocid, HCH (CAS RN: 58-89-9), Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,
Hydramethylnon, Hydropren,
Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxycarb, Iodfenfos, Iprinomectin, Iprobenfos, Isazo-
phos, Isoamidophos, Isofenphos, Isoprocab, Isoprothiolane, Isoxathion, Ivermectin,
15 Kadedrin
Lambda-Cyhalothrin, Lufenuron,
Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos,
Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metacarb, Milbemectin,
Monocrotophos, Moxiectin,
20 Naled, NI 125, Nicotin, Nitenpyram, Noviflumuron,
Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,
Parathion A, Parathion M, Penfluron, Permethrin, 2-(4-Phenoxyphenoxy)-ethyl-
ethylcarbamate, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim,
Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Prallethrin, Profenophos, Promecarb,
25 Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyrida-
phenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyrimidifen, Pyri-
proxifen, Pyriothiobac-natrium
Quinalphos,
Resmethrin, Rotenon,
30 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfotep,
Sulprofos,

Tau-fluvalinat, Taroils, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, Tetramethacarb, Thiacloprid, Thiafenox, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiodicarb, Thiofanox, Thiazophos, Thiocyclam, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralome-
5 methrin, Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazamate, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Xylylcarb, Zetamethrin;

Molluscicide:

10 Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid;

Herbizide und Algizide:

Acetochlor, Acifluorfen, Aclonifen, Acrolein, Alachlor, Alloxydim, Ametryn, Amidosulfuron, Amitrole, Ammonium sulfamate, Anilofos, Asulam, Atrazine,
15 Azafenidin, Aziprotryn, Azimsulfuron, Benazolin, Benfluralin, Benfuresat, Bensulfuron, Bensulfid, Bentazon, Benzofencap, Benzthiazuron, Bifenox, Bispyribac, Bispyribac-Natrium, Borax, Bromacil, Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butamifos, Butralin, Butylat, Bialaphos, Benzoyl-prop, Bromobutide, Butroxydim,
20 Carbetamid, Carfentrazone-ethyl, Carfenstrol, Chlormethoxyfen, Chloramben, Chlorbromuron, Chlorflurenol, Chloridazon, Chlorimuron, Chlornitrofen, Chloressigsäure, Chloransulam-methyl, Cinidon-ethyl, Chlorotoluron, Chloroxuron, Chlorpropham, Chlorsulfuron, Chlorthal, Chlorthiamid, Cinmethylin, Cinofulsuron, Clefoxydim, Clethodim, Clomazone, Chlomeprop, Clopyralid, Cyanamide, Cyanazine, Cycloat,
25 Cycloxydim, Chloroxynil, Clodinafop-propargyl, Cumyluron, Clometoxyfen, Cyhalofop, Cyhalofop-butyl, Clopyrasuluron, Cyclosulfamuron, Diclosulam, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Diclofop, Diethatyl, Difenoxuron, Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethipin, Dinitramine, Dinoseb, Dinoseb Acetate, Dinoterb, Diphenamid, Dipropetryn,
30 Diquat, Dithiopyr, Diduron, DNOC, DSMA, 2,4-D, Daimuron, Dalapon, Dazomet,

- 2,4-DB, Desmedipham, Desmetryn, Dicamba, Dichlobenil, Dimethamid, Dithiopyr, Dimethametryn, Eglinazin, Endothal, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethidimuron, Ethofumesat, Ethobenzanid, Ethoxyfen, Ethametsulfuron, Ethoxysulfuron,
- 5 Fenoxaprop, Fenoxaprop-P, Fenuron, Flamprop, Flamprop-M, Flazasulfuron, Fluazifop, Fluazifop-P, Fuenachlor, Fluchloralin, Flufenacet, Flumeturon, Fluorocglycofen, Fluoronitrofen, Flupropanate, Flurenol, Fluridone, Flurochloridone, Fluroxypyr, Fomesafen, Fosamine, Fosametine, Flamprop-isopropyl, Flamprop-isopropyl-L, Flufenpyr, Flumiclorac-pentyl, Flumipropyn, Flumioxzim, Flurtamon, Flumioxzim,
- 10 Flupyr-sulfuron-methyl, Fluthiacet-methyl, Glyphosate, Glufosinate-ammonium, Haloxyfop, Hexazinon, Imazamethabenz, Isoproturon, Isoxaben, Isoxapyrifop, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Ioxynil, Isopropalin, Imazosulfuron, Imazomox, Isoxaflutole, Imazapic,
- 15 Ketospiradox, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, MCPA-hydrazid, MCPA-thioethyl, MCPB, Mecoprop, Mecoprop-P, Mefenacet, Mefluidid, Mesosulfuron, Metam, Metamifop, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Methazol, Methoroptryne, Methyldymron, Methylisothio-
- 20 cyanat, Metobromuron, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron, Molinat, Monalid, Monolinuron, MSMA, Metolachlor, Metosulam, Metobenzuron, Naproanilid, Napropamid, Naptalam, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Natrium-chlorat, Oxadiazon, Oxyfluorfen, Oxsulfuron, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl,
- 25 Propyzamid, Prosulfocarb, Pyrazolate, Pyrazolsulfuron, Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridat, Paraquat, Pebulat, Pendimethalin, Pentachlorophenol, Pentoxazon, Pentanochlor, Petroleumöle, Phenmedipham, Picloram, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron, Prodiamine, Profoxydim, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propazine, Propham, Propisochlor, Pyriminobac-methyl,
- 30 Pelargonsäure, Pyri-thiobac, Pyraflufen-ethyl, Quinmerac, Quinocloamine, Quizalofop, Quizalofop-P, Quinchlorac,

Rimsulfuron

Sethoxydim, Sifuron, Simazine, Simetryn, Sulfosulfuron, Sulfometuron, Sulfentrazone, Sulcotrione, Sulfosate,

- 5 Teeröle, TCA, TCA-Natrium, Tebutam, Tebuthiuron, Terbacil, Terbumeton, Terbutylazine, Terbutryn, Thiazafluron, Thifensulfuron, Thiobencarb, Thiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron, Triclopyr, Tridiphane, Trietazine, Trifluralin, Tycor, Thidiazimin, Thiazopyr, Triflusulfuron, Vernolat.

- 10 Die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in diesen Wirkstoffkombinationen können in relativ großen Bereichen variiert werden.

- 15 Vorzugsweise erhalten die Wirkstoffkombinationen den Wirkstoff der allgemeinen Formel (I) zu 0.1 bis 99.9%, insbesondere zu 1 bis 75%, besonders bevorzugt 5 bis 50%, wobei der Rest zu 100 % durch einen oder mehrere der obengenannten Mischungspartner ausgefüllt wird.

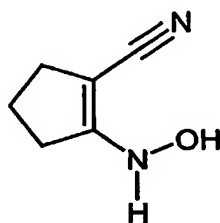
- 20 Die zum Schutz der technischen Materialien verwendeten mikrobiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den Wirkstoff der allgemeinen Formel (I) bzw. die Wirkstoffkombination des Wirkstoffes der allgemeinen Formel (I) mit einem der obengenannten Mischungspartner in einer Konzentration von 0.01 und 95 Gew.-%, insbesondere 0.1 bis 60 Gew.-%.

- 25 Die Anwendungskonzentrationen der zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das zu schützende Material.
- 30

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren mikrobiziden Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

Beispiele**Beispiel 1****5 2-(Hydroxyamino)-1-cyclopenten-1-carbonitril**

der Formel

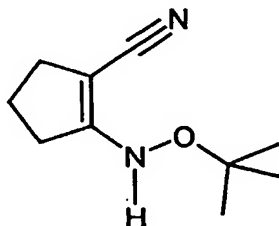


10 Man suspendierte 2.00 g (0.019 mol) 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril und 1.29 g (mol) Hydroxylaminhydrochlorid in 10 ml Ethanol und erhitze die Mischung für 4 Stunden zum Sieden. Nach Abkühlen filtrierte man vom Feststoff ab und engte das Filtrat ein. Der verbleibende Rückstand wurde aus Toluol/Hexan = 5/1 umkristallisiert. Man erhielt so 1.38 g (57% der Theorie) der Titelverbindung als hellbraunen Feststoff, mit Fp = 84°C.

15

Beispiel 2**2-(*tert.*-butoxyamino)-1-cyclopenten-1-carbonitril**

der Formel



20

Eine Lösung aus 0.81 g (0.008 mol) 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril in 10 ml Ethanol wurde mit 0.94 g (0.008 mol) *O*-*tert.*-Butylhydroxylaminhydrochlorid

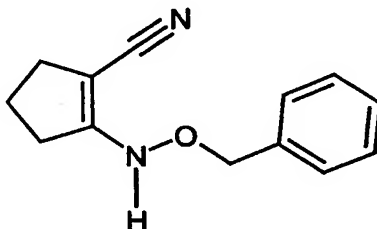
versetzt und zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde vom entstandenen Feststoff abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Nach Trocknen des Rückstandes im Vakuum erhielt man 1.05 g (74% der Theorie) der Titelverbindung als farbloses Öl, mit $n_D^{24} = 1.4590$.

5

Beispiel 3

2-[(Benzyloxy)amino]-1-cyclopenten-1-carbonitril

der Formel



10

Eine Lösung aus 1.08 g (0.01 mol) 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril in 10 ml Ethanol wurde mit 0.94 g (0.01 mol) *O*-Benzyloxyaminhydrochlorid versetzt und zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde vom entstandenen Feststoff

15 abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Nach Trocknen des Rückstandes im Vakuum erhielt man 1.72 g (76% der Theorie) der Titelverbindung als farbloses Öl, mit $n_D^{24} = 1.4721$.

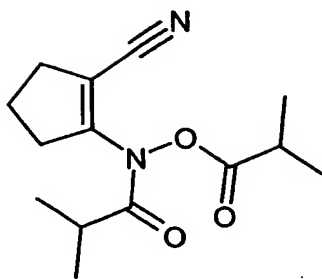
Beispiel 4

20

N-(2-Cyano-1-cyclopenten-1-yl)-*N*-(isobutyryloxy)-2-methylpropanamid

- 30 -

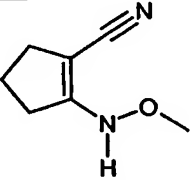
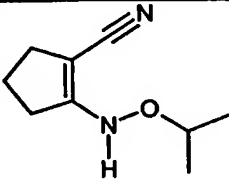
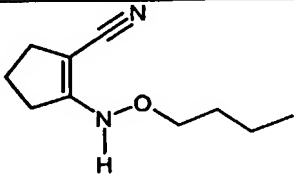
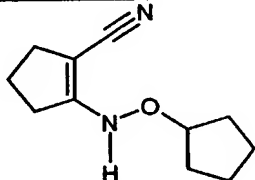
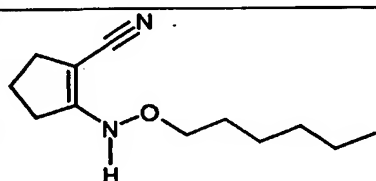
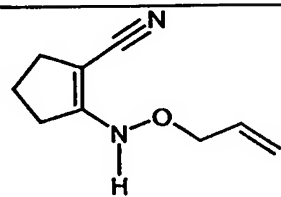
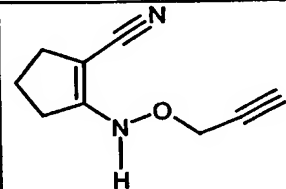
der Formel

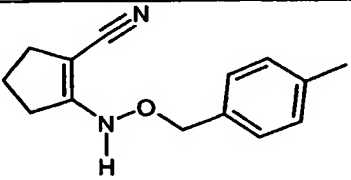
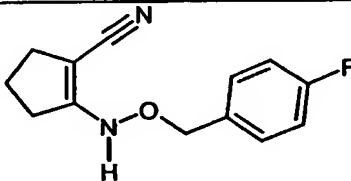
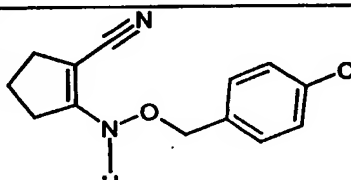
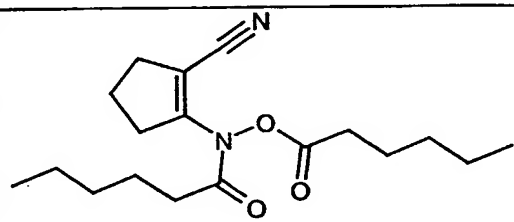


Zu einer Lösung aus 4.97 g (0.04 mol) 5,6-Dihydro-4*H*-cyclopenta[*c*]isoxazol-3-amin und 9.50 g (0.09 mol) Triethylamin in 50 ml THF tropfte man bei 0°C während
5 einer Stunde 4.37 g (0.04 mol) Isobuttersäurechlorid zu und ließ anschließend auf Raumtemperatur erwärmen. Daraufhin wurde die Mischung 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen trug man die Reaktionsmischung in 300 ml Wasser ein und extrahierte vier mal mit je 100 ml Dichlormethan. Die über Natriumsulfat getrockneten vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum eingeeengt und der verbleibende Rückstand an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat = 10/1) chromatographiert. Man
10 erhielt 3.20 g (29% der Theorie) der Titelverbindung als blassgelbes Öl, mit $n_D^{24} = 1.4965$.

Analog zu den Beispielen 1, 2, 3 und 4, bzw. gemäß den allgemeinen Angaben in
15 den Versuchsbeschreibungen können die in Tabelle 1 genannten Verbindungen erhalten werden.

Tabelle 1

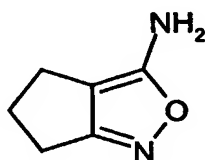
Beispiel	Strukturformel	Physikalische Daten
5		$n_D^{24} = 1.4708$
6		$n_D^{24} = 1.4645$
7		$n_D^{22} = 1.4712$
8		$n_D^{25} = 1.4867$
9		$n_D^{23} = 1.4635$
10		$n_D^{24} = 1.4196$
11		$n_D^{23} = 1.4613$

Beispiel	Strukturformel	Physikalische Daten
12		$n_D^{24} = 1.4354$
13		$n_D^{24} = 1.4786$
14		$n_D^{24} = 1.4325$
15		$n_D^{23} = 1.4935$

Beispiel 16**5,6-Dihydro-4H-cyclopenta[c]isoxazol-3-amin**

5

der Formel



10

Eine Lösung von 54.07 g (0.5 mol) 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril in 250 ml Ethanol wurde mit 34.75 g (0.5 mol) Hydroxylaminhydrochlorid versetzt und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Der entstehende Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat nach Einengen mit einer Mischung aus 60 ml Isopropanol und 240 ml Wasser

aufgenommen. Man erwärmte auf 40°C und tropfte bei dieser Temperatur 0.05 mol 50-prozentige Natronlauge zu. Anschließend wurde noch eine halbe Stunde bei 60°C nachgerührt, dann auf 10°C abgekühlt und der entstehende Feststoff abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen erhielt man 51.4 g (82% der Theorie) der Titel-
5 verbindung als weißen Feststoff vom Fp = 135°C.

Anwendungsbeispiel A

10 Zum Nachweis der Wirksamkeit gegen Bakterien wurden die minimalen Hemm-Konzentrationen (MHK) von erfindungsgemäßen Mitteln bestimmt:

Ein definierter Landy Agar wurde mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 0.1 mg/ml bis 5000 mg/ml versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgte Kontamination mit Reinkulturen der in der Tabelle 2 aufgeführten Testorganismen.
15 Nach 3-tägiger Lagerung bei 28°C und 60 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit wurde die MHK bestimmt. Die MHK ist die niedrigste Konzentration an Wirkstoff, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt, sie ist in der nachstehenden Tabelle angegeben.

20 **Tabelle 2** Minimale Hemmkonzentration (ppm) von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I)

Beispiel Nr.	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
1	< 400	< 400
4	< 400	< 400

Anwendungsbeispiel B

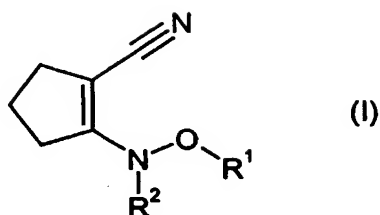
25

Zum Nachweis der Wirksamkeit gegen Pilze wurden die minimalen Hemm-Konzentrationen (MHK) von erfindungsgemäßen Mitteln bestimmt:

Ein Agar, der unter Verwendung von Malzextrakt hergestellt wurde, wurde mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 0,1 mg/l bis 5000 mg/l versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgte Kontamination mit Reinkulturen der in der Tabelle 3 aufgeführten Testorganismen. Nach 2-wöchiger Lagerung bei 28°C und 60 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit wurde die MHK bestimmt. Die MHK ist die niedrigste Konzentration an Wirkstoff, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt, sie ist in der nachstehenden Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3 Minimale Hemmkonzentrationen (ppm) von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I)

Beispiel Nr	Penicillium brevicaulis	Chaetomium globosum
3	< 400	< 400
4	< 400	< 400
12	< 400	< 400
12	< 400	< 400
14	< 400	< 400

Patentansprüche**1. Verbindungen der Formel (I)**

in welcher

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro
oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl,
Aryl, Heterocyclyl oder $-COR^3$ stehen,

wobei

R^3 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl
oder Heterocyclyl steht,

sowie deren Salze und Säureadditionsverbindungen.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro
oder jeweils gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -
Alkenyl, C_2 - C_8 -Alkynyl, Phenyl oder Heterocyclyl stehen, oder für
einen Rest $-COR^3$, stehen,

wobei

R^3 für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Alkynyl, Phenyl oder Heterocyclyl steht.

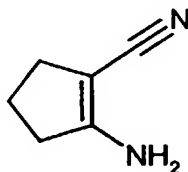
5 3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1,

worin R^1 und R^2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben,

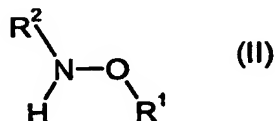
10 mit Ausnahme von Verbindungen der Formel (I) worin R^1 und R^2 gleich sind und für $-COR^3$ stehen,

dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril der Formel

15



mit Hydroxylaminen der allgemeinen Formel (II)



20

oder ihren Salzen,

worin R^1 und R^2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben,

25

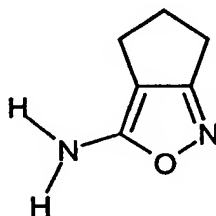
aber R^1 und R^2 nicht gleichzeitig für $-COR^3$ stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base zur Reaktion bringt.

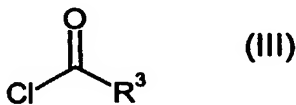
- 5 4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1,

worin R^1 und R^2 gleich sind und für $-COR^3$ stehen,

- 10 dadurch gekennzeichnet, dass man 5,6-Dihydro-4H-cyclopenta[c]isoxazol-3-amin der Formel



- 15 mit Carbonsäurechloriden der allgemeinen Formel (III)



worin R^3 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat,

20

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base zur Reaktion bringt.

- 25 5. Mikrobizides Mittel enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2 und mindestens ein Lösungs- oder

Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen.

- 5 6. Mittel gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine weitere antimikrobiell wirksame Verbindung aus der Reihe der Fungizide, Bakterizide, Herbizide und/oder Insektizide enthalten ist.
- 10 7. Verwendung von Verbindungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2 als Mikrobizid zum Schutz von technischen Materialien.
- 15 8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den technischen Materialien um Klebstoffe, Leime, Papier, Karton, Leder, Holz, Holzwerkstoffe, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten handelt.
- 20 9. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2 auf den Mikroorganismus oder dessen Lebensraum einwirken lässt.
10. Technische Materialien enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/13198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C255/64 A01N37/34 A01N33/24 C07C253/30 C07C253/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SU 311 906 A (MOSCOW MV LOMONOSOV FINE) 17 November 1971 (1971-11-17) the whole document	1
A	US 3 483 231 A (HUGHES JOHN L ET AL) 9 December 1969 (1969-12-09) column 5, line 23 - line 32; claim 1	1,5
A	GB 1 121 110 A (UNION CARBIDE CORP) 24 July 1968 (1968-07-24) page 15 - page 17; claims 1,11,40; example 5	1
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2004

Date of mailing of the international search report

08.07.2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Rufet, J

Rec'd PCT/PTO 31 MAY 2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/03/13198

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>W. A. NOYES ET AL.: "Cyancarboxethyl 3,3-dimethyl cyclopentanone" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 39, 1917, pages 1267-1271, XP002277057 DC US page 1268</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/ EP 03/ 13198

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1, 2, 5-10

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1, 2, 5-10

Preparation of 2-oxyamino-1-cyclopenten-1-nitriles and the use thereof as bactericides.

2. Claim 3

Alternative method for producing 2-oxyamino-1-cyclopenten-1-nitriles.

3. Claim 4

Another alternative method for producing 2-oxyamino-1-cyclopenten-1-nitriles.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/93/13198

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
SU 311906	A	NONE	
US 3483231	A	09-12-1969	NONE
GB 1121110	A	24-07-1968	US 3400153 A 03-09-1968
			DE 1300547 B 07-08-1969
			US 3462490 A 19-08-1969
			US 3466316 A 09-09-1969
			US 3479405 A 18-11-1969
			US 3536760 A 27-10-1970

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT 03/13198

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C255/64 A01N37/34 A01N33/24 C07C253/30 C07C253/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SU 311 906 A (MOSCOW MV LOMONOSOV FINE) 17. November 1971 (1971-11-17) das ganze Dokument	1
A	US 3 483 231 A (HUGHES JOHN L ET AL) 9. Dezember 1969 (1969-12-09) Spalte 5, Zeile 23 - Zeile 32; Anspruch 1	1,5
A	GB 1 121 110 A (UNION CARBIDE CORP) 24. Juli 1968 (1968-07-24) Seite 15 - Seite 17; Ansprüche 1,11,40; Beispiel 5	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08. 07. 2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rufet, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEFÜHRTE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	W. A. NOYES ET AL.: "Cyancarboxethyl 3,3-dimethyl cyclopentanone" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., Bd. 39, 1917, Seiten 1267-1271, XP002277057 DC US Seite 1268 -----	1

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
1, 2, 5-10

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1,2,5-10

Bereitstellung von 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrile und ihre Verwendung als Bakterizide.

2. Anspruch: 3

Alternatives Verfahren zur Herstellung von 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrilen

3. Anspruch: 4

Weiteres alternatives Verfahren zur Herstellung von 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrilen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP03/13198

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
SU 311906	A	KEINE	
US 3483231	A	09-12-1969	KEINE
GB 1121110	A	24-07-1968	US 3400153 A 03-09-1968
			DE 1300547 B 07-08-1969
			US 3462490 A 19-08-1969
			US 3466316 A 09-09-1969
			US 3479405 A 18-11-1969
			US 3536760 A 27-10-1970